ÜBER DAS

VERHALTEN VON HYDROXYLAMIN

ZU EINIGEN METALLSALZEN.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

VON DER PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

FRIEDRICH-WILHELMS-UNIVERSITÄT ZU BERLIN

GENEHMIGT

UND

NEBST DEN BEIGEFÜGTEN THESEN

ÖFFENTLICH ZU VERTEIDIGEN

am 20. Dez. 1893

von

Woldemar Feldt

aus Libau in Kurland.

OPPONENTEN:

Herr Dr. phil. Meinerich.
» Oberlehrer Brauchart.
» Drd. v. Lasczynsky.

BERLIN S.

BUCHDRUCKEREI VON JULIUS BECKER

BLÜCHERSTR. 35.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535703_0075

Seinen lieben Eltern

in Dankbarkeit.

Theoretischer Theil.

Ueber das Verhalten von Hydroxylamin zu einigen Metallsalzen.

Das Hydroxylamin von der Formel NH_3O, das im Jahre 1865 von Lossen entdeckt wurde, kann nach seinen Eigenschaften verschiedenartig construirt aufgefasst werden, als ein Derivat sowohl der salpetrigen Säure, als des Ammoniaks.

Die nahe Beziehung zwischen dem Hydroxylamin NH_2OH und der salpetriger Säure ergiebt sich deutlich aus der Bildung des Hydroxylamin durch Reduction der genannten Säure.

Raschig[1]) stellte seiner Zeit das Hydroxylamin dadurch dar, dass er die concentrirten Lösungen von $Na\,NO_2$ und $Na\,HSO_3$ in der Kälte aufeinander einwirken liess. Es bildet sich das Natriumsalz der Hydroxylamindisulfosäure nach der Formelgleichung:

$$NaNO_2 + 2NaHSO_3 = NOH(SO_3Na)_2 + NaOH\,.$$

Durch Umsatz mit Kaliumchlorid erhält man das schwerlösliche Kalisalz, das beim Erhitzen auf 100 bis 130 Grad Hydroxylaminsulfat und Kaliumsulfat liefert,

[1]) Liebigs's Annal. 241. S. 183.

die durch Krystallisation von einander getrennt werden können. Folgende Gleichung drückt den Verlauf der Reaction aus:

$$2\,NOH(SO_3K)_2 + 4\,H_2O = (NH_2OH)_2H_2SO_4 + 2\,K_2SO_4 + H_2SO_4$$

Andererseits sprechen gewichtige Gründe dafür, das Hydroxylamin als Ammoniak anzusehen, in welchem ein Atom Wasserstoff durch eine Hydroxylgruppe ersetzt ist.

Bereits Lossen,[2]) der Entdecker der Verbindung, fasste dieselbe in diesem Sinne auf. Er hatte den Körper erhalten durch Reduction des Salpetersäureesters mit Zinn- und Salzsäure und der durch die Gleichung:

$$N\overset{O_2}{OH} + 6\,H = N\overset{H_2}{OH} + 2\,H_2O\,.$$

ausgedrückte gewöhnliche Uebergang der Nitrogruppe in die Amidogruppe rechtfertigt obige Annahme vollkommen.

In der That verhielt sich der neue Körper bei den von Lossen[3]) angestellten Versuchen in mancher Beziehung als stärkere, dem Ammoniak sehr ähnliche Base.

Ich erinnere hier nur an die Bildung von Benzhydroxamsäure aus Benzoylchlorid und Hydroxylamin, die nach der Gleichung

$$C_6H_5C\overset{O}{Cl} + NH_2\,.\,OH = C_6H_5C\text{-}\overset{O}{N}\overset{\text{-H}}{\text{-OH}} + HCl$$

verlaufend, der Entstehung des Benzamids aus Ammoniak- und Säurechlorid analog angesehen werden kann.

---

[2]) Liebig's Annal. 175. S. 271.
[3]) Liebig's Annal. 165. S. 347.

In der That verhält sich der neue Körper wie ein Oxybenzamid. Nach der Untersuchung von Minunni[4]) lässt sich in ihm durch Einwirkung stärkerer organischer Basen, wie Phenyl-Hydrazin oder Anilin wieder die Oxamidgruppe glatt als Hydroxylamin abspalten und durch jene Basen ersetzen, z. B. bei Anilin:

$$C_6H_5C\text{-}\overset{O}{\underset{OH}{N}}\overset{H}{} + NH_2C_6H_5 = C_6H_5CO.NHC_6H_5 + NH_2OH;$$

und umgekehrt erhält man wiederum das Oxybenzamid, wenn man im gewöhnlichen Benzamid durch Einwirkung freien Hydroxylamins die Amidgruppe durch die Oxamidgruppe verdrängt:

$$C_6H_5.CO.NH_2 + NH_2.OH = C_6H_5C\text{-}\overset{O}{\underset{-H}{N}}\overset{-OH}{} + NH_3$$

Im Gebiet der anorganischen Chemie finden sich nun eine grosse Anzahl interessanter Körper, welche Verbindungen des Ammoniaks mit Metallsalzen darstellen und die den Namen Metallammoniake führen. Dieselben kommen vor hauptsächlich bei den Salzen des Kobalts, Chroms u. s. w.

Ihre Entstehung kann man sich nach A. Werner[5]) in der Weise veranschaulichen, dass man annimmt, es schöben sich Ammoniakmoleküle derartig in das Molekül des Salzes ein, wie bei der Bildung des Chlorammoniums aus Ammoniak und Salzsäure, wenn man letztere analog den Metallchloriden als das Chlorid des Wasserstoffs auffasst.

Entsprechend diesen Körpern sind nun eine Reihe anderer Metallverbindungen dargestellt worden, in denen das Ammoniak durch seine Substitutionsproducte ver-

[4]) Gaz. Chem. Ital. (Centr. Bl. 91. I. S. 54.)

[5]) Zeitschr. f. anorg. Chem.

treten ist, ohne dass sich dadurch der allgemeine Character dieser Metallderivate besonders geändert hätte. Dergleichen Verbindungen sind bekannt mit Anilin, Paratoluidin, Xylidin, Pyridin und Phenylhydrazin.

Wenn nun das Hydroxylamin ein substituirtes Ammoniak ist, so müssen entsprechend dem Verhalten der organisch substituirten Ammoniakbasen dergleichen Additionsproducte auch mit Hydroxylamin sich darstellen lassen.

Dieser Gedanke liegt nahe. Schon Lossen[6]) untersuchte das Verhalten von Hydroxylamin zu Metallen und kam zu folgenden Resultaten:

„Die Lösung des Hydroxylamins[7]) fällt nicht die Salze der Erden, wohl aber die Lösungen von Zinn, Nickel, Blei, Eisen, Alluminium und Chrom: die Niederschläge sind im Ueberschuss unlöslich, nur der in Kobaltlösungen entstehende schmutzig-pfirsichfarbene Niederschlag löst sich im Ueberschuss theilweise auf; allen diesen Salzen gegenüber verhält sich das Hydroxylamin demnach einfach als stärkere Base.“

Im ferneren Verlauf der Arbeit[7]) macht er die Andeutung, dass sich gut characterisirte Umsetzungsprodukte erhalten liessen, giebt jedoch keine genaueren Daten an.

Am andern Orte kommt Lossen[8]) noch einmal auf den Gegenstand zurück und sagt, dass „die Reduction vieler Metallsalze durch Hydroxylamin zur Bildung mancher beachtungswerther Verbindungen führte. Die kristallisirten Producte, die isolirt werden konnten, er-

[6]) Liebig's Annal. Suppl. VI. S. 235.
[7]) Liebig's Annal. Suppl. VI. S. 287.
[8]) Ber. chen. Ges. 8. S. 357.

wiesen sich als Doppelsalze oder als Abkömmlinge metallhaltiger Hydroxylamine.

Mit Ausnahme einer Verbindung des $PtCl_2 + 4NH_3O$, die von Lossen[9]) zuerst dargestellt wurde und nachdem auf dessen Veranlassung von E. Alexander[10]) untersucht wurde, findet sich jedoch keine nähere Beschreibung der angedeuteten Verbindungen. Alexander untersuchte dieses Platinsalz und gewann eine Reihe von Verbindungen, die sich von dieser Base ableiten lassen.

In letzter Zeit endlich wurde von Crismer[11]) eine Arbeit bekannt, in der einige Verbindungen des Zinks, Cadmiums und Baryums beschrieben werden, die auf ein Mol. dieser Metallchloride 2 Mol. Hydroxylamin enthalten. Er gewann dieselben auf die Weise, dass z. B. metallisches Zink einige Stunden auf dem Wasserbad mit einer Lösung von salzsaurem Hydroxylamin erwärmt wurde. Ebenso bildet sich das Salz, wenn eine Lösung von Zinkchlorid mit alkoholischem Hydroxylamin versetzt wird.

Im Laufe der Arbeit führt Crismer an, dass „die Versuche, die entsprechenden Salze von Calcium, Magnesium, Eisen, Kobalt zu gewinnen durchaus keine interessanten Resultate geliefert hätten. Man erhielt beim oben genannten Vorgehen Lösungen, die nicht krystallisiren und sich beim Abdampfen zersetzen.“ „Die Salze des Kobalts und Calciums, die ich gewinnen konnte, hatten durchaus keine rationelle Zusammensetzung und schienen einfach Gemische zu sein.“

Trotzdem erschien es nicht uninteressant von neuem diesen Verbindungen näher zu treten und ihre Isolirung

[9]) Liebig's Annal. 160. S. 242.
[10]) Liebig's Annal. 246. S. 239.
[11]) Bull. soc. chim. [3] 3.

anzustreben. Ich habe diese Aufgabe unternommen und ausgedehnt auf Salze des Kobalts, Kupfers, Quecksilbers und Mangans. Es liegt nahe bei der Beschreibung des Verhaltens der einzelnen Verbindungen gegenüber dem Hydroxylamin, stets auch das durch anderweitige Untersuchungen bekannte Verhalten des Ammoniaks heranzuziehen. Aus diesem Vergleich ergiebt sich dann, in wie weit das Hydroxylamin in diesen Metallverbindungen den Character der Muttersubstanz, des Ammoniaks, bewahrt hat.

Experimenteller Theil.

Darstellung und quantitative Bestimmung des Hydroxylamins.

Vor der Besprechung der im Laufe der Untersuchung erhaltenen Hydroxylaminverbindungen erscheint es angezeigt, einiges über die zur Darstellung der Hydroxylaminlösung und Bestimmung des Hydroxylamingehaltes verwendeten Methoden anzuführen.

Es wurde bei den Versuchen theils alkoholische, theils wässrige Lösung von freiem Hydroxylamin in Gebrauch gezogen.

Die wässrige Lösung von Hydroxylamin erhielt man durch Eingiessen der noch warmen Lösung der berechneten Menge Baryumhydroxyd in eine concentrirte Lösung von Hydroxylaminsulfat. Da freies Hydroxylamin auf Phenolphtalein[12]) nicht alkalisch reagirt, so konnte die vollständige Umsetzung mittelst dieses Indicators in einfacher Weise controllirt werden. Nach Abfiltriren des Baryumsulfats erhielt man eine infolge der Schwerlöslichkeit des Baryumhydroxyds allerdings nicht allzu concentrirte Lösung von freiem Hydroxylamin, die behufs Vermeidung in wässriger Flüssigkeit leicht eintretenden Ammoniakbildung möglichst oft frisch hergestellt wurde.

[12]) Bull. soc. chim. 3 3. S. 605.

Alkoholisches Hydroxylamin wurde gewonnen durch Umsetzung des Chlorids mit Natriumalkoholat. Zu der noch warmen Lösung von 50 g salzsauren Hydroxylamins in 17 ccm Wasser giesst man die Lösung von 18 g Natrium in 75 ccm absoluten Alkohols allmählich hinzu, wiederum unter Prüfung mit Phenolphtalein. Die Anwendung des Alkoholats anstatt einer weingeistigen Lösung von Natriumhydroxyd lässt eine ziemlich hohe Concentration der Hydroxylaminlösung erzielen: ausserdem fällt die beim Gebrauche von nicht besonders gereinigtem Weingeist sonst leicht eintretende Braunfärbung hierdurch vollständig weg. Nach Abkühlen der Flüssigkeit und Absaugen des gebildeten in starkem Weingeist fast unlöslichen Natriumchlorids erhält man also die Lösung ganz farblos: auch nach längerem Stehen war eine Ammoniakbildung in derselben nicht zu beobachten.

Was die quantitative Bestimmung des Gehalts an Hydroxylamin in den erhaltenen Verbindungen anlangt, so standen zwei Wege offen, man konnte einmal den Stickstoffgehalt ermitteln und hieraus das Hydroxylamin berechnen, andererseits auch eine speziell dem Hydroxylamin eigenthümliche Reaktion zur Feststellung der Menge desselben verwenden.

Bei Beschreibung des ersteren Weges fand sich, dass die Bestimmung des Stickstoffs nach der Methode von Kjeldahl unzuverlässige Resultate liefert. Fünf Bestimmungen, von denen drei mit Additionsproducten der Kobalts und zwei mit reinem, salzsaurem Hydroxylamin vorgenommen wurden, zeigten, dass nicht sämmtlicher Stickstoff dieser Verbindungen durch Schwefelsäure in Gegenwart von Quecksilber in Ammoniak übergeführt wird. Nach dem Versetzen der schwefelsauren Lösung mit Natriumhydroxyd und Natrium-

hydrosulfid und Abdestilliren des entstandenen Ammoniaks waren die Resultate stets zu niedrig und zeigten unter sich keine Uebereinstimmung.

Die Verbrennung nach Dumas liefert den Stickstoff wohl vollständig genau, jedoch war dieses Vorgehen bei der grossen Menge der auszuführenden Analysen sehr zeitraubend. Hierzu kam, dass auf diese Art nicht entschieden werden konnte, ob der gefundene Stickstoff wirklich vollständig dem Hydroxylamin entstammt, oder ob sich nicht durch Zersetzung des letzteren Ammoniak gebildet und sich der zu untersuchenden Verbindung beigemengt hätte.

Ich verzichtete daher nach einer Reihe von Versuchen auf diesen Weg und habe im ganzen Verlauf der Arbeit die Analysen nach der zweiten, oben angedeuteten Weise ausgeführt. Es wurde benutzt eine s. Z. von Meyeringh[13]) angegebene Reaktion, nämlich die Oxydation des Hydroxylamins durch alkalische Kupferlösung und Bestimmen des reducirten Kupferoxyduls in Form von metallischem Kupfer. Der Anwendung dieser Kupferlösung bei Metallhydroxylaminen stand, wie gleichfalls Versuche zeigten, nichts im Wege, da die hier in Frage kommenden Metalle, insbesondere Kobalt, durch Alkali in Gegenwart von Weinsäure nicht niedergeschlagen werden. 40 ccm der Fehlingschen Lösung, deren Concentration die gewöhnliche war, wurden auf dem Wasserbad in einer Schale bis fast zum Sieden erhitzt, die auf etwa 75 ccm verdünnte Lösung der zu untersuchenden Substanz langsam hinzugegeben und das Ganze auf dem Wasserbad 12 bis 15 Minuten gehalten, bis sich kein Kupferoxydul mehr ausschied. Dies letztere wurde in einem Asbestfilter auf

[13]) Ber. chen. Ges. 10 S. 1940.

der Pumpe abgesogen, mit heissem Wasser, Alkohol und Aether successive gewaschen und dann im Wasserstoffstrom in bekannter Weise zu metallischem Kupfer reducirt. Mit getrocknetem, vollständig reinem salzsaurem Hydroxylamin angestellte Versuche zeigten, entsprechend den Angaben Meyeringhs, dass die Reaction glatt nach dem Schema

$$2\,NH_3O + 4\,Cu\,O = N_2O + 2\,Cu_2O + 3\,H_2O$$

verläuft, demnach zwei Atome ausgeschiedenes Kupfer einem Molekül Hydroxylamin entsprechen.

Zum Beleg greife ich aus einer Zahl von Versuchen ohne Wahl einige Bestimmungen heraus:

I) 0,1068 g NH_3O . HCl = 0.1927 g Cu = 0,050262 g NH_3O = 47,06 % NH_3O.

II) 0.1070 g NH_3O . HCl = 0.1945 g Cu = 0,050729 g NH_3O = 47,41 % NH_3O.

III) 0,0913 g NH_3O . HCl = 0.1687 g Cu = 0,044004 g NH_3O = 48,07 % NH_3O.

IV) 0.1104 g NH_3O . HCl = 0.2013 g Cu = 0,052507 g NH_3O = 47,56 % NH_3O.

Theorie für NH_3O . HCl : NH_3O = **47,25** %.

Gefundener % Gehalt NH_3O = 1) **47,06**; 2) **47,41**; 3) **48,07**; 4) **47,56.**

Hydroxylamin gegenüber Kobaltsalzen.

Als Hauptrepräsentanten der Metallammoniake lassen sich die Additionsproducte des Kobalts ansehen. Da ich im Anschluss an diese Salze versucht habe analoge Verbindungen mit Hydroxylamin zu erhalten, möchte ich kurz auf dieselben eingehen.

Ein Eintheilungsprinzip für die mannigfaltigen, in grosser Zahl bekannten Verbindungen dieser Art ergiebt sich einfach, wenn man von den der Theorie nach möglichen Chlorirungsstufen des Kobalts ausgeht. Das Kobalt kann der Theorie nach drei Chloride bilden, die dem Oxydul, Oxyd und Hyperoxyd entsprechen. Es giebt demnach drei Hauptgruppen von Kobaltaminen. Zu der ersten gehören Verbindungen des Ammoniaks mit Kobaltoxydulsalzen, dieselben werden gewöhnlich als Kobaltoamine bezeichnet. Hierher gehören die durch directe Einwirkung von Ammoniak auf Kobaltoxydulsalze sich bildenden Verbindungen mit 2, 4, 6 Mol. Ammoniak.

Die Verbindungen der zweiten Hauptgruppe sind in grosser Anzahl erforscht: sie lassen sich nach der Menge, der von dem Kobaltoxydsalz aufgenommenen Ammoniakmoleküle in verschiedene Unterabtheilungen ordnen. Sie entstehen durch Einwirkung von Luft auf ammoniakalische Kobaltsalzlösungen, sowie infolge secundärer Reaktionen durch Wechselwirkung von Ammoniak, Ammoniumsalzen, Wasser und Säuren mit den primär gebildeten Producten und sind aller Erfahrung nach als Abkömmlinge von Basen zu betrachten, welche Kobaltoxyd mit zwei bis sechs Mol. Ammoniak in inniger Bindung enthalten. Für einzelne dieser Verbindungen ergeben sich nach Petersen[14]) Molekulargewichte, die darauf hindeuten, dass in dem Molekül derselben, wie man früher allgemein annahm, nicht ein sechswerthiges Doppelatom des Kobalts enthalten ist, sondern dass in ihnen ein einzelnes Kobaltatom dreiwerthig fungirt. Diese Molekulargewichtsbestimmungen sind noch nicht für alle diese Verbindungen ausgeführt worden, es em-

[14]) Zeitschrift für phys. Chem. 10 S. 580.

pfiehlt sich daher für die einzelnen Verbindungen die einfachsten Formeln anzugeben und bei der Eintheilung davon auszugehen, wie viel Mol. Ammoniak auf ein Atom Kobalt kommen. Man kann hiernach folgende Reihen unterscheiden. Diese Verbindungen führen den allgemeinen Namen Kobaltiamine.

I.	$CoCl_3 + 3$ Mol. NH_3	— Dichro-		
II.	„ + 4 „ „	— Praseo-		Kobalti-
III.	„ + 5 „ „	— Purpureo-		amine.
IV.	„ + 6 „ „	— Luteo-		

Die dritte Hauptgruppe endlich umfasst die wenig beständigen Oxykobaltamine, die einem Hyperoxyd des Kobalts entsprechen, dieselben gehören jedoch nicht in den Rahmen vorliegender Arbeit.

Versuche über Einwirkung des Hydroxylamins auf Kobaltchlorür.

Versetzt man eine wässerige Lösung von Kobaltchlorür und salzsaurem Hydroxylamin mit wenig freiem Hydroxylamin, so entsteht ein hellbrauner Niederschlag, der sich beim Schütteln wieder löst. Beim weiteren Hinzufügen von Hydroxylamin tritt aber ein Moment ein, wo sich der Niederschlag nicht mehr löst. Lässt man nun diese trübe Lösung an der Luft stehen, so setzt sich ein brauner Niederschlag ab und die darüber befindliche Flüssigkeit ist dunkelroth.

Da ein einfaches Gemisch der Lösungen von Kobaltchlorür und salzsaurem Hydroxylamin die rosa Farbe einer Kobaltchlorürlösung besitzt, so schloss ich aus der nach Zufügung von freiem Hydroxylamin eintretenden Farbenänderung der Lösung, dass sich eine additionelle Verbindung von Kobaltchlorür mit Hydroxylamin gebildet habe. Die Flüssigkeit wurde auf dem Wasser-

bad eingedampft, nach einiger Zeit schied sich auf der Oberfläche derselben eine dünne Schicht eines Salzes ab, das unter dem Mikroskop aus rosa gefärbten Krystallnadeln bestehend erschien. Man trennte das Salz durch Absaugen und Waschen mit Alkohol von der Mutterlauge. So lange sich das Krystallmehl in der Mutterlauge befindet, hat es eine ausgesprochene rosa Farbe, nach dem Waschen verändert sich aber dieselbe. Es rührt dieses davon her, dass die dunkle Lösung neben der in Rede stehenden Verbindung noch eine andere gelöst enthält, die sich auf Zusatz von Alkohol als braungelber Niederschlag ausscheidet. Beim Absaugen bleiben nun Spuren Mutterlage an den Krystallen haften und diese führen beim Behandeln mit Alkohol die Verunreinigung herbei. Setzt man jedoch eine genügende Menge von salzsaurem Hydroxylamin hinzu und schliesst die Einwirkung der Luft möglichst aus, so wird die Bildung dieser Verunreinigung vollständig vermieden.

Zur Reingewinnung des Salzes empfiehlt sich daher folgendes Verfahren: In einem Kolben, aus dem alle Luft durch einen Strom von Wasserstoff verdrängt worden ist, werden ein Mol. Kobaltchlorür und vier Moleküle salzsaures Hydroxylamin gelöst und in die mässig concentrirte auf dem Wasserbad befindliche Lösung mit einer Pipette einige ccm alkoholisches Hydroxylamin unter stetem Schütteln eingetragen. Während der ganzen Operation lässt man einen Strom Wasserstoff durch die Flüssigkeit gehen. Nach einiger Zeit beginnt die Ausscheidung des Salzes. Hat dieselbe aufgehört, so werden von neuem auf dieselbe Weise einige ccm Hydroxylamin eingetragen, es bilden sich neue Mengen der Verbindung und schliesslich lässt sich das gesammte vorhandene Kobalt in dieses Salz überführen. Alsdann fällt, wenn sämmtliches Kobalt ver-

braucht ist, die Bildung des oben erwähnten braunen Nebenproduktes weg.

Nach dem Waschen mit Alkohol und Aether sind die Krystalle absolut rein und lassen sich mehrere Monate in einem verschlossenen Gefäss aufbewahren. An der Luft zersetzen sie sich nach einiger Zeit, besonders aber im directen Sonnenlicht. Sie werden dunkel rosa und es tritt der Geruch nach salpetriger Säure auf. In Wasser ist die Verbindung löslich, doch zersetzt sich die Lösung bald, sie bedeckt sich mit einer schillernden Rinde und bald erscheint ein dunkler Niederschlag. Das Salz spaltet sich anscheinend in seine Componenten und das in Freiheit gesetzte Hydroxylamin wirkt in der wässrigen Lösung auf das Kobaltchlorür in später näher zu besprechender Weise ein. Wird die Lösung mit Salzsäure angesäuert, so krystallisirt beim Verdunsten Kobaltchlorür neben salzsaurem Hydroxylamin aus. Beim Erhitzen verpufft die Substanz plötzlich und es bleibt wasserfreies, blaues Kobaltchlorür zurück. Gegen Alkalien ist die Verbindung sehr beständig, kalte Lauge greift sie nicht an, erst nach anhaltendem Kochen mit concentrirter Lauge tritt der Geruch nach Ammoniak auf. Concentrirte Schwefelsäure hingegen auf die Substanz gebracht, erzeugt eine heftige Reaktion, es entweicht Salzsäure, beim Erhitzen wird die Lösung violett, das Hydroxylamin wird zerstört und nach längerem Kochen entweichen auf Zusatz von Lauge nur noch Spuren Ammoniak.

Analysen.

Chlor. Setzt man zu der frisch bereiteten Lösung des Salzes salpetersaures Silber, so bildet sich sofort ein Niederschlag von Chlorsilber, das aber entsprechend

der Reductionsfähigkeit des Hydroxylamins schnell eine dunkle Farbe annimmt. Säuert man hingegen die Lösung mit Salpetersäure schwach an und setzt, nachdem durch salpetersaures Silber das Chlor gefällt ist, concentrirte Salpetersäure hinzu, so erhält man das Chlorsilber vollständig rein.

Kobalt. Dasselbe wurde als metallisches Kobalt bestimmt. Da sich das trockene Salz beim Erhitzen unter heftiger Gasentwicklung leicht zersetzt, wobei die gebildeten Dämpfe unzersetzte Substanz aus dem Tigel schleudern, so musste die Bestimmung des Kobalts als metallisches Kobalt im gewogenen Kugelrohr vorgenommen werden. Letzteres wurde mit trockenem Wasserstoff gefüllt, zuerst gelinde von einem Ende aus angewärmt und dann, nachdem die heftige Gasentwicklung vorüber war, das Ganze zum starken Glühen erhitzt. Bei dieser Zersetzung treten, wie eben erwähnt, starke Dämpfe auf, deren Natur ich durch Einleiten derselben in Wasser zu erforschen suchte. In der Vorlage fanden sich Chlorammonium und Ammoniak, unzersetztes Hydroxylamin konnte auch bei nur gelindem Anwärmen des Kugelrohrs nicht in der letzteren nachgewiesen werden. Diese Bestimmungsmethode auf trockenem Wege erwies sich am zuverlässigsten, die Ueberführung in Oxydul durch Fällung der Salzlösung mit Lauge lieferte, da der Niederschlag hartnäckig Alkali zurückhielt, ungenaue Resultate, ebenso gab die Bestimmung des Kobalts als wasserfreies Sulfat keine übereinstimmenden Zahlen.

Hydroxylamin. Die Bestimmung wurde, wie bereits erwähnt, durch Oxydation mit alkalischer Kupferlösung und Wägung des ausgeschiedenen Kupfers ausgeführt. Es lieferten in drei verschiedenen Darstellungen

I) 0,1459 g Substanz = 0,1875 g Cu = 33,52% NH_3O
0,1584 g „ = 0,0379 g Co = 29,51% Co
0,1845 g „ = 0,2662 g AgCl = 35,67% Cl

II) 0,1205 g Substanz = 0,1541 g Cu = 33,35% NH_3O
0,1084 g „ = 0,0341 g Co = 28,96% Co
0,1608 g „ = 0,2356 g AgCl = 36,23% Cl

III) 0,1552 g Substanz = 0,2001 g Cu = 33,62% NH_3O
0,0917 g „ = 0,0272 g Co = 29,76% Co
0,2862 g „ = 0,4155 g AgCl = 35,93% Cl

$CoCl_2 + 2NH_3O$.

Theorie für	Versuch		
$CoCl_2 . 2NH_3O$	I	II	III
NH_3O — 33,76%	33,52%	33,35%	33,62%
Co 30,02%	29,51%	28,96%	29,76%
Cl 36,22%	35,67%	36,23%	35,93%
100,00%	98,70%	98,54%	99,31%

Die eben beschriebene Verbindung $CoCl_2 + 2NH_3O$ ist ganz analog einer Verbindung, die von Kobaltchlorür mit Ammoniak bekannt ist.

Kobaltchlorür liefert ausser dieser Verbindung noch weitere Additionsprodukte mit Ammoniak, die auf ein Mol. Kobalt vier und auch sechs Mol. Ammoniak gebunden enthalten. Wenn nämlich der Niederschlag, der durch Ammoniak in einer Kobaltchlorürlösung entsteht, in überschüssigem Ammoniak wieder gelöst wird und zwar bei Luftabschluss, so bilden sich rosafarbige Krystalle der Verbindung $CoCl_2 + 6NH_3$. Diese Ver-

bindung konnte jedoch trotz mannigfacher Versuche mit Hydroxylamin, wegen der Unlöslichkeit des Niederschlages, der, wie später gezeigt wird, in einer Kobaltchlorürlösung durch Hydroxylamin erzeugt wird, nicht erhalten werden.

Die Verbindung $CoCl_2 + 4NH_3$ endlich erhält man durch Einwirkung von gasförmigem Ammoniak auf trockenes Kobaltchlorür. Ich versuchte in ähnlicher Weise bei Hydroxylamin zu verfahren, indem ich eine möglichst concentrirte Lösung von Hydroxylamin in Alkohol unter vermindertem Druck sieden liess und die Dämpfe über wasserfreies Kobaltchlorür leitete. Es gelang jedoch auch hier nicht, die gesuchte Verbindung zu erhalten.

Hydroxylamin und Kobaltsulfat.

Es liess sich vermuthen, dass mit Kobaltsulfat eine dem Chlorid analog zusammengesetzte Verbindung entstehen würde, es zeigte sich jedoch, dass sich hierbei eine andere Substanz bildet.

Die Unlöslichkeit der Sulfate des Kobalts und Hydroxylamins in Alkohol nöthigte zum Arbeiten in wässeriger Flüssigkeit.

Eine in der Kälte gesättigte Lösung von 3 Mol. schwefelsaurem Hydroxylamin auf 1 Mol. schwefelsaures Kobalt wurde auf dem Wasserbad erwärmt und hierzu unter Erwärmung allmählich freies Hydroxylamin hinzugefügt. Setzt man letzteres zu schnell hinzu, so scheidet sich ein dunkler Niederschlag ab, bei langsamem Zusatz hingegen gelingt es, diesen Niederschlag fern zu halten und es fällt lediglich eine Verbindung in Gestallt rosa gefärbter Krystallnadeln aus der warmen Flüssigkeit aus. Durch neuen Zusatz von freiem Hydroxylamin lässt sich auch hier das gesammte Kobalt

in die neue Verbindung überführen. Die Substanz ist in kaltem Wasser unlöslich. Sie wurde daher auf dem Saugfilter zuerst mit Wasser, dann mit Alkohol und Aether gewaschen. Aus der heissen, wässrigen Lösung der Krystalle scheidet sich beim Erkalten ein dunkler Niederschlag ab. Kochendes Alkali greift die Krystalle nur sehr wenig an, leicht werden sie durch Bromlauge zersetzt unter Entwicklung von Stickstoff. Im Allgemeinen ist dieses Salz beständiger als das erwähnte Chlorid und lässt sich ohne Zersetzen längere Zeit an der Luft aufbewahren.

Analysen.

Schwefelsäure. Die Bestimmung derselben geschah in salzsaurer Lösung auf die gewöhnliche Weise.

Die Bestimmung des Kobalts erfolgte als metallisches Kobalt auf electrolytischem Wege, nach der von Fresenius und Bergmann angegebenen Methode aus ammoniakalischer Lösung in Gegenwart von Ammoniumsulfat.

Stickstoff wurde nach Dumas bestimmt, das Wasser durch Verbrennung des Salzes mit Kupferoxyd und Auffangen des gebildeten Wassers im Trockenröhrchen.

Salze aus zwei verschiedenen Darstellungen.

I) 0,2192 g Substanz = 0,0567 g Co = 25,86% Co
0,1646 g „ = 0,1730 g $BaSO_4$ = 43,27% SO_4
0,2351 g „ = 12,3 ccm N = 13,93% NH_3O
0,8646 g „ = 0,2452 g H_2O } = 28,36% H_2O
incl. H_2O aus NH_3O }

II) 0,3832 g Substanz = 0,1000 g Co = 26,41% Co
0,5350 g „ = 0,0567 g $BaSO_4$ = 43,61% SO_4
0,3023 g „ = 17,5 ccm N = 15,21% NH_3O
0,9228 g „ = 0,2631 g H_2O } = 28,40% .
incl. H_2O aus NH_3O }

Theorie für $CoSO_4 + NH_3O + 2H_2O$		Versuch I	Versuch II
Co	26,25%	25,86	26,41
SO_4	42,93%	43,27	43,61
NH_3O	14,76%	13,93	15,21
H_2O	28,15%	28,36	28,40

Hydroxylamin gegenüber Kobaltchlorid.

Wie bereits oben erwähnt wurden, liess eine wässrige, mit Hydroxylamin versetzte Lösung von Kobaltchlorid beim Stehen an der Luft einen dunklen Niederschlag ausfallen. Dieser dunkle Niederschlag mit Salzsäure behandelt liefert eine braune Lösung, die beim Verdunsten, wie später auszuführen, ein gelbes Salz ausscheidet.

Da diese dunkle Lösung äusserlich einer oxydirten ammoniakalischen Kobaltlösung ganz ähnlich ist, so liessen sich in derselben den Kobaltiaminen entsprechende Verbindungen vermuthen. Es wird nicht überflüssig sein, an dieser Stelle kurz die Bildungsweisen dieser ammoniakalischen Kobaltisalze zu berühren.

Behandelt man Kobaltchlorür mit wässerigem Ammoniak, so erhält man einen blauen Niederschlag, der beim Schütteln an der Luft grün und dann braun wird. Ueberschüssiges Ammoniak löst ihn zu einer dunkelolivengrünen Flüssigkeit auf, die bald durch Sauerstoff-Aufnahme dunkelrothbraun wird. In Gegenwart von Salmiak erzeugt Amoniak keinen Nieder-

schlag, sondern es entsteht nach Zusatz desselben eine rosa gefärbte Lösung, die auch dunkel wird.

Diese dunkle ammoniakalische Kobaltlösung giebt nun auf Zusatz von Salzsäure, gleichgiltig ob erwärmt wird oder nicht, nach kurzer Zeit kleine Mengen von sogenanntem Purpureosalz $Co\,Cl_3\,.\,5\,NH_3$. Aus der ursprünglichen ammoniakalischen Lösung scheiden sich allmählich braunschwarze Flocken und aus concentrirten Lösungen dünne Rinden ab, die neben Purpureosalz auch Luteosalz $Co\,Cl_3\,.\,6\,NH_3$ enthalten. Die gleichen Körper erhält man auch durch Behandeln des durch Alkohol in der ursprünglichen dunkeln Lösung erzeugten Niederschlages mit Salzsäure.

Wie ersichtlich, liegt das Hauptmoment für die Bildung der Verbindungen in dem Ueberschuss von Ammoniak und in der durch das Dunkelwerden der Flüssigkeit erkennbaren Oxydation.

Etwas anders nun verhält sich Hydroxylamin: wird eine wässerige Lösung von Kobaltchlorür, gleichgültig ob mit wässerigem oder alkoholischem Hydroxylamin versetzt, so bildet sich ein hellrosa Niederschlag, der gerade wie bei Ammoniak bald braun und beim weitern Schütteln mit Luft ganz dunkel wird. Dieser dunkle Niederschlag löst sich aber, entgegengesetzt dem Verhalten des Ammoniak bei fortgesetztem Hinzufügen von Hydroxylamin nicht auf. Setzt man der Flüssigkeit salzsaures Hydroxylamin hinzu, so wird die Entstehung des fraglichen Niederschlages wohl verzögert, jedoch durchaus nicht verhindert, wenigstens nicht, so lange die Flüssigkeit in Folge von Hydroxylamin alkalisch reagirt, wie dies im Gegensatz hierzu durch Salmiak in einer ammoniakalischen Kobaltlösung geschieht.

Zur eventuellen Isolirung der gesuchten Verbindungen verfuhr man nun so, dass, entsprechend den

bekannten, 3, 4, 5 und 6 Mol. Ammoniak auf 1 Mol. Kobalt enthaltenden Kobaltiaminen, Kobaltchlorürlösung der Reihe nach mit den passenden Mengen Hydroxylamin behandelt wurde. Zur Lösung des zuerst entstehenden Niederschlages setzte man salzsaures Hydroxylamin, bis die ursprünglich alkalische Reaktion verschwand und die schwachsaure des Chlorhydrats an ihre Stelle trat. Man erhielt so bei Anwendung aller oben genannten Verhältnisse von freiem Hydroxylamin zu Kobaltsalz die gleiche dunkele Lösung, die auf Zusatz von Alkohol und Salzsäure nur geringe Mengen einer später zu besprechenden gelben Verbindung liefert. Aus der dunklen Lösung fällt Lauge, ein Gemenge von Kobalthydroxydul und Hydroxyd, ein Beweis für die stattgehabte Oxydation des Kobaltosalzes. Beim Versuche, über Schwefelsäure die Flüssigkeit zum kristallisiren zu bringen, ändert sich ihre Farbe, sie wird rosa und Lauge fällt jetzt nur helles Kobalthydroxydul.

In der Wärme kann Hydroxylamin bis zum Eintritt der alkalischen Reaction zu einer Kobaltchlorürlösung gefügt werden, ohne dass eine Trübung in der Flüssigkeit entsteht: so lange dieselbe heiss ist, bleibt sie klar und wird sehr schnell dunkel, jedoch entsteht auf Zusatz von Salzsäure keine Krystallisation eines Hydroxylaminadditionsproductes, sondern die Lösung wird ebenfalls hellrosa, was auch beim blossen Eindampfen der Flüssigkeit ohne vorherigen Zusatz von Säure geschieht.

Eine fernere allgemeine Darstellungsweise der Kobaltiamine ist die, dass man Kobalthydroxyd in Ammoniak löst und mit Salzsäure behandelt. Auch diese Methode wurde mit Hydroxylamin versucht. Durch Brom frischgefälltes Kobalthydroxyd wurde mit mög-

lichst concentrirter, wässriger wie auch alkoholischer Hydroxylaminlösung aufgeschlemmt und in einen Kolben gebracht; nach längerem Stehen und wiederholtem Schütteln war jedoch kein Kobalt in Lösung gegangen. Zu der wässrigen Flüssigkeit, in der das Hydroxyd sich suspendirt befand, wurde abgekühlte Salzsäure gefügt: Es entsteht eine dunkle Lösung, die kein Chlor entwickelt, was beim Lösen von Oxydhydrat in Salzsäure wohl der Fall ist, die also, wie mit Bestimmtheit anzunehmen ist, die gesuchten Verbindungen in Lösung enthält. Beim Verdampfen über Schwefelsäure oder auf dem Wasserbad zersetzt sie sich jedoch auch wieder in der oben geschilderten Weise.

Wendet man hingegen anstatt freien Hydroxylamins das Chlorid desselben an, so löst sich das gefüllte Kobalthydroxyd sowohl in wässeriger wie alkoholischer Flüssigkeit schon in der Kälte bei anhaltendem Schütteln. Noch leichter erfolgt die Lösung in der Wärme; Die alkoholische Lösung ist grünlich blau, scheidet aber schon in der Wärme das oben näher beschriebene Salz $CoCl_2 + 2NH_2O$ aus. Es hat also eine Reduction des Kobaltoxyds zu Oxydul stattgefunden, unter gleichzeitiger Oxydation des Hydroxylamins.

Die wässerige Lösung hingegen ist braun und setzt eine Rinde von braunen, glänzenden Schuppen ohne krystallinische Structur ab. Jedenfalls liegt in diesen eine, den Fuscokobaltiaksalzen analoge Verbindung vor, doch gelang es trotz vieler Mühe nicht, dieselbe in grösserem Maassstabe zu gewinnen, da sie sich stets nur in sehr geringer Menge bildete. Auch diese dunkle Lösung ist ohne Zersetzung nicht zur Krystallisation zu bringen.

Es zeigt sich aus diesen vergeblichen Versuchen, dass, entgegen den Verhältnissen beim Ammoniak, wo

sich in den oxydirten Lösungen stets fast sämmtliche Additionsproducte der verschiedenen Reihen, insbesondere die sogenannten Purpureosalze mehr oder weniger leicht bilden, beim Hydroxylamin sich sehr grosse Schwierigkeiten in den Weg stellen.

Ich habe nun die Zusammensetzung des aus der Kobaltchloridlösung durch Hydroxylamin unter Oxydation entstehenden braunen Niederschlages festgestellt und aus diesem dann auch, wie später näher gezeigt werden wird, wenigstens einen Repräsentanten, der den Luteosalzen entsprechende Hydroxylaminverbindungen gewinnen können. In Folgendem gebe ich die betreffenden Versuche an.

Basisches Kobaltchloridhydroxylamin.

Der schon mehrmals erwähnte, beim Zusammenbringen einer Lösung von Kobaltchlorür mit wässrigem Hydroxylamin entstehende, nach der Oxydation dunkelgefärbte Niederschlag zersetzt sich sehr bald, wenn er abgesogen und getrocknet wird. Beständiger ist aber der Niederschlag, den man aus alkoholischer Lösung erhält. Um diesen zu gewinnen, wurde eine alkoholische Lösung von Kobaltchlorür zu einer solchen von Hydroxylamin gebracht Die Veränderung des entstandenen hellfarbigen Niederschlages geht sehr langsam vor sich, doch immerhin so schnell, dass er nicht rein gewonnen werden kann. Wird diese helle Substanz, die noch möglichst wenig durch den Zutritt der Luft verändert ist, in Salzsäure gelöst, so bildet sich jedenfalls keine krystallisirte Verbindung des Kobaltchlorids mit Hydroxylamin. Dass die beim Stehen des hellen Niederschlages eintretende Braunfärbung auf einer Sauerstoffaufnahme beruht, geht daraus hervor, dass, wenn die Fällung in einem Kolben vorgenommen wird, aus dem

alle Luft durch Wasserstoff verdrängt ist, der Niederschlag ganz hellfarbig bleibt. Beim Versetzen dieses hellen Niederschlages in der alkoholischen Flüssigkeit mit Salzsäure entsteht eine blaue Lösung, die mit Lauge helles Kobalthydroxydul liefert, beim Lösen des dunklen Niederschlages hingegen in alkoholischer Salzsäure entsteht eine dunkelgrüne Lösung, die mit Lauge ein Gemenge von Oxyd- und Oxydulhydrat liefert und beim Krystallisiren eine später zu besprechende Verbindung des Kobaltoxyds mit Hydroxylamin ausscheidet. Da die Oxydation in alkoholischer Lösung an der Luft nur sehr langsam vor sich geht, so suchte ich nach einem Mittel, zur Beschleunigung des Prozesses. Wasserstoffsuperoxyd konnte nicht angewandt werden, da seine oxydirende Wirkung sich auch auf das Hydroxylamin erstreckt. Es wurde daher komprimirter Sauerstoff aus einer Bombe unter etwa $^1/_4$ Atm. Druck in die Flüssigkeit eingepresst, die den Niederschlag suspendirt enthielt und sich in einem dickwandigen Cylinder befand. Die Dauer der Oxydation hängt von der Menge des Niederschlages ab, ihre Vollendung ist daran zu erkennen, dass sich die braungraue Farbe des Niederschlages nicht mehr verändert. Ist die genügende Menge von Hydroxylamin nicht vorhanden, so oxydirt sich der Niederschlag nicht vollständig. Nach dem Oxydiren wurde der Niederschlag mit der Saugpumpe filtrirt und mit Alkohol und Aether gewaschen. Die kompacte Masse wurde auf dem Uhrglas zerrieben, bis der Aether verdunstet war. Auf diese Weise dargestellt, hält sich das dunkle Pulver unzersetzt in einem gut verschlossenen Gefäss, an der Luft jedoch färbt es sich allmählich rosa und es tritt der Geruch nach salpetriger Säure auf.

Analysen.

Die Bestimmung des Gehalts an Kobalt, Chlor und Hydroxylamin erfolgte nach den S. 14 angegebenen Methoden

Niederschläge aus drei verschiedenen Darstellungen:

I. 0,1082 g Substanz = 0,0359 g Co = 33,18% Co
0,1867 g „ = 0,1359 g AgCl = 18,01% Cl.
0,0223 g „ = 0,1488 g Cu = 31,76% NH_3O
(I war in wässriger Lösung bereitet.)

II. 0,2404 g Substanz = 0,0778 g Co = 32,37% Co
0,2628 g „ = 0,2470 g AgCl = 23,23% Cl
0,2482 g „ = 0,3243 g Cu = 34,11% NH_3O
Differenz an 100 = Sauerstoff 10,29% O.

III. 0,1072 g Substanz = 0,0344 g Co = 32,09% Co
0,2876 g „ = 0,2480 g AgCl = 21,38% Cl
0,1372 g „ = 0,1782 g Cu = 33,85% NH_3O
Differenz an 100 = Sauerstoff = 12,68% O.

Theorie für $Co_2 \begin{matrix} Cl_2 \\ O_2 \end{matrix} 4\,NH_3O$: $\begin{matrix} Co = 36{,}76\% \\ Cl = 22{,}18\% \end{matrix} \Big| \begin{matrix} NH_3O = 31{,}03\% \\ O = 10{,}03\% \end{matrix}$

Da die Substanz aus alkoholischer Lösung gewonnen wurde, lässt sich nicht annehmen, dass sie Wasser enthält. Das Analysendeficit kann hiernach, wie sich auch aus dem ganzen Verhalten des Körpers und seiner Darstellungsweise ergiebt, nur Sauerstoff sein. Die Verbindung ist als ein Oxychlorid zu betrachten, ein Chlorid, in dem zwei Drittel des normalen Chlorgehalts durch Sauerstoff ersetzt sind. Aus dieser Natur des Körpers erklärt sich als selbstverständlich, dass die Analysen keine vollständig stimmenden Resultate liefern können, da diese basischen Salze je nach der Darstellung stets etwas schwankende Resultate ergeben; die Uebereinstimmung ist jedoch derartig, dass über die

Zusammensetzung im Grossen und Ganzen wohl kein Zweifel obwalten kann.

Die über diesem braunen Niederschlag befindliche Flüssigkeit ist Anfangs farblos, während der Oxydation des ersteren geht aber unter Umständen etwas Kobalt in Lösung. Versuche über die Löslichkeit des Niederschlages zeigten, dass derselbe in Alkohol. auch wenn dieser mit freiem Hydroxylamin versetzt ist. unlöslich ist, wohl aber sich löst beim Zusatz von Hydroxylaminchlorhydrat.

Bis jetzt ist von anderer Seite diese basische Verbindung nicht analysirt oder genauer untersucht worden: wohl findet man einige Angaben. die dahin gehen. dass „das Hydroxylamin mit einigen Metallsalzen basische Niederschläge ergiebt und dass sich der in einer Kobaltchlorürlösung erzeugte schmutzig-rosafarbene Niederschlag in einem Ueberschuss von Hydroxylamin wieder löst". Dieses steht aber, wie bereits gesagt. im Widerspruch mit meinen Erfahrungen. wenn man als „Ueberschuss von Hydroxylamin" die Menge ansieht. welche grösser ist, als zur Bildung des Niederschlages und zur Neutralisation der gebildeten Salzsäure nöthig ist. also die Menge von Hydroxylamin. die eine alkalische Reaction herbei führt In diesem Falle geht kein Kobalt in Lösung, dieses wird daher sowohl durch wässerige. als auch durch alkoholische Lösung von Hydroxylamin quantitativ gefällt.

Luteokobaltchloridhydroxylamin.

Behandelt man den so eben beschriebenen Körper $Co_2 Cl_2 O_2 . 4 NH_3 O$ mit verdünnter wässeriger Salzsäure, so löst er sich auf, es entsteht eine dunkle Lösung und diese liefert beim Verdunsten über Schwefelsäure neben Krystallen von Hydroxylaminchlorhydrat

und Kobaltchlorür geringe Mengen eines in gelben Nadeln krystallisirenden Körpers. Behandelt man diesen Niederschlag hingegen ebenso in alkoholischer Flüssigkeit, so erhält man aus dieser Verbindung besser ausgebildete Krystalle.

Am geeignetsten zur Gewinnung erwies sich folgendes Verfahren: Die in Alkohol suspendirte Substanz wird durch eine Kältemischung stark abgekühlt und zu derselben tropfenweise unter starkem Rühren eine gleichfalls abgekühlte Lösung von Salzsäuregas in absolutem Alkohol vorsichtig hinzugefügt. Die entstehende dunkelgrüne Lösung bleibt in der Kältemischung stehen und lässt nach kurzer Zeit kleine, gelbe unregelmässige Krystalle neben einem gelben schleimigen Niederschlag ausfallen. Nach einigen Stunden ist die Anfangs trübe, grüne Flüssigkeit klar und blau geworden. Man giesst von dem Niederschlag ab, trennt denselben durch Waschen mit Alkohol von der Mutterlauge und löst ihn mit Salzsäure angesäuerten Wasser. Diese goldgelbe Lösung über Schwefelsäure dem Verdunsten überlassen, liefert wohlausgebildete Krystalle.

Die Ausbeute an dem fraglichen Körper ist sehr gering und steht in keinem Verhältniss zu der Menge des angewandten Hydroxylamins. Es gelang, trotz mannigfacher Modification der Darstellungsweise, nicht grössere Mengen dieser Verbindung zu erhalten. Der Grund hierfür liegt zum Theil wohl darin, dass in dem braunen basischen Salz auf ein Mol. Kobalt zwei Mol. Hydroxylamin kommen, während die gelbe krystallisirte Verbindung, wie sich gleich zeigen wird, auf 1 Mol. Kobalt 6 Mol. Hydroxylamin verlangt. Demnach müsste die Ausbeute nur $^1/_3$ der angewandten Substanz betragen, in Wirklichkeit beträgt sie aber nur 1 bis 3 % der Theorie.

Die Krystalle sind hellgelb bis broncefarbig und von ganz constanter Zusammensetzung. An trockener Luft lassen sie sich längere Zeit unzersetzt aufbewahren, beim Erhitzen zersetzen sie sich plötzlich unter Zurücklassung blauen Kobaltchlorürs. Erhitzt man sie hingegen im Wasserstoffstrom, so bildet sich Chlorammonium, freies Ammoniak und metallisches Kobalt. In Wasser lösen sie sich zu einer goldgelben Flüssigkeit, in Alkohol sind sie unlöslich. Die wässerige Lösung reagirt stark alkalisch, sie zersetzt sich aber bald unter Abscheidung eines gelben Niederschlages, der auf Zusatz von Salzsäure wieder in Lösung geht: aus dieser Lösung krystallisirt dasselbe Salz, und zwar auch hier wasserfrei. Concentrirte Salzsäure greift die Krystalle nicht an, concentrirte Schwefelsäure löst dieselben unzersetzt zu einer gelben Lösung, erst beim Erwärmen erfolgt Zerlegung und die Lösung wird rosa. Starke Aetzlauge greift die Krystalle erst beim Erwärmen an, auf Zusatz von salpetersaurem Silber entsteht sofort in der, mit Salpetersäure schwach angesäuerten Lösung ein Niederschlag von Chlorsilber und sämmtliches Chlor wird schon in der Kälte gefällt. Die über dem Chlorsilber befindliche Flüssigkeit bleibt gelb, auch nach dem Erwärmen, es gelang jedoch nicht, die durch diesen Umsatz erzeugte Lösung der Nitrats der Luteoverbindung zum krystallisiren zu bringen.

Analysen.

Kobalt wurde als metallisches Kobalt bestimmt durch Erhitzen im Wasserstoffstrom, der Hydroxylamingehalt wurde ermittelt durch Reduction der Fehlingschen Lösung.

Es lieferten 3 Salze von jedes Mal verschiedener Darstellung folgende Zahlen:

I. 0,0918 g Substanz = 0,0155 g Co — 16,88% Co
0,1013 g „ = 0,1162 g AgCl = 28,31% Cl
0,0845 g „ = 16,9 ccm Nb . 19,5° } = 54,55%
und 763 mm } NH_3O

II. 0,0795 g Substanz = 0,0129 g Co = 16,22% Co
0,0907 g „ = 0,1064 g AgCl = 28,95% Cl
0,1313 g „ = 0,2751 g Cu = 54,65% NH_3O

III. 0,1147 g Substanz = 0,0189 g Co = 16,47% Co
0,1123 g „ = 0,1331 g AgCl = 29,30% Cl
0,1047 g „ = 0,2881 g Cu = 54,33% NH_3O

Theorie für		Versuch		
$CoCl_3 + 6\,NH_3O$		I.	II.	III.
Co	16,23%	16,88	16,22	16,47
Cl	29,25%	28,31	28,95	29,30
NH_3O	54,52%	54,55	54,65	54,33
	100,00	99,74	99,92	100,10

Wie ersichtlich ergiebt die Analyse die Formel

$$Co_2Cl_6 + 12\,NH_3O,$$

falls man den Körper in gewöhnlicher Weise vom Kobaltchlorid ableitet; die Formel wird zu

$$CoCl_3 + 6\,NH_3O$$

wenn man nach Petersen (siehe oben) nur 1 Atom Co im Molekül desselben annimmt.

Der Körper entspricht demnach vollständig der schon lange als Luteokobaltchloridammoniak bekannten Verbindung von der Formel

$$CoCl_3 + 6\,NH_3.$$

Durch das freundliche Entgegenkommen des Herrn Dr. Fock, dem ich auch an dieser Stelle meinen Dank hierfür ausspreche, ist es mir möglich die krystallographische Beschreibung des Körpers zu geben. Herr Dr. Fock berichtet darüber folgendes:

„Krystallsystem: monosymmetrisch $a:b:c = 0.9358 : 1 : ?$

$\beta = 84^0\,7^1$.

Beobachtete Formen: $a = \{100\}\,\infty\,P\,\infty$.

$c = \{100\}\,OP$ und $m = \{110\}\,\infty\,P$.

Die Krystalle sind prismatisch nach der Vertikalaxe und bis 2 mm lang und $^3/_4$ mm dick. Ausser der Basis c konnten Endflächen nicht aufgefunden werden, sodass die Bestimmung der Constanten unvollständig bleibt.

	Beobachtet.	Berechnet.
$m : m = (110) : (\bar{1}10)$	$= 85^0 54^1$	—
$m : c = (110) : (001)$	$= 85^0 42^1$	—
$a : c = (100) : (001)$	$= 84^0 10^1$	$84^0 7^1$

Spaltbarkeit deutlich nach der Basis c.

Oxalat des Luteokobalthydroxylamins.

Wie schon angegeben, lässt sich durch Umsatz mit salpetersaurem Silber aus dem Luteochlorid die Nitratverbindung nicht krystallisirt erhalten. Ebenso scheiterte der Versuch aus dem Chlorid durch Behandeln mit concentrirter Schwefelsäure das entsprechende Sulfat darzustellen, wie denn auch die directe Darstellung des Letzteren aus Kobaltsulfat und Hydroxylamin mir nicht möglich war.

Glatt geht aber der Umsatz mit oxalsaurem Ammon vor sich: Fügt man zu der verdünnten Lösung der abgewogenen Menge des gelben Salzes etwas mehr als die berechnete Menge Ammoniumoxalat allmählich unter

Umrühren hinzu, so erhält man sofort einen gelben, unter dem Mikroskop aus verfilzten Nadeln bestehenden Niederschlag, der das Oxalat der Base darstellt. Der Umsatz erfolgt quantitativ, das ganze Chlorid lässt sich glatt in das Oxalat überführen.

Analyse.

Da nur wenig Material vorlag konnte nur das Kobalt und der Stickstoff (nach Dumas) bestimmt werden:

0.1534 g Substanz = 0,0240 g Co = 15,6 % Co

0.1134 g „ = 21,9 ccm N. b. 25° u. 750 mm = 50,08 % NH_3O

Theorie für „$Co_2(C_2O_4)_3 + 12\,NH_3O$“		Gefunden:
Co	— 15,23 %	15,6 %
NH_3O	— 50,97 %	50,08 %

Hydroxylamin und die Chlorverbindungen des Kupfers.

Da die Kupferchloride mit Ammoniak leicht krystallisirte Additionsproducte liefern, so versuchte ich analoge Verbindungen auch mit Hydroxylamin zu gewinnen.

Das Verhalten der Kupferchloride gegenüber Ammoniak ist in kurzem folgendes: Kupferchlorür löst sich in wässerigem Ammoniak zu einer farblosen Lösung, diese enthält ein Additionsproduct von der Formel $Cu_2Cl_2 + 2\,NH_3$: bei Luftzutritt wird die Flüssigkeit tief blau und man gewinnt daraus eine krystallisirte Verbindung von der Zusammensetzung $CuCl_2 . Cu_2Cl_2 + 4\,NH_3 + H_2O$. Leitet man durch eine heiss gesättigte, wässrige Lösung von Kupferchlorid Ammoniakgas, bis sich der anfangs gebildete Niederschlag wieder löst, so liefert die Lösung beim Erkalten ein dunkelblaues Salz

von der Zusammensetzung $CuCl_2 + 4\,NH_3$. Ebenfalls sind Verbindungen des Chlorids mit je 2 und 6 Mol. Ammoniak bekannt, sie bilden sich beim Ueberleiten von Ammoniak über trockenes Kupferchlorid.

Das Verhalten des Hydroxylamins zu den Chloriden des Kupfers ist nun folgendes: Kupferchlorür löst sich in wässerigem Hydroxylamin zu einer farblosen klaren Lösung, doch scheidet sich bei Luftzutritt ein brauner Niederschlag ab unter Zersetzung des Hydroxylamins. Dieser Niederschlag ist sehr unbeständig. Mit alkoholischem Hydroxylamin entsteht ebenfalls eine farblose Lösung unter gleichzeitiger, durch Zersetzung des Hydroxylamins, hervorgerufener Gasentwickelung. Es fällt eine krystallisirte farblose Verbindung aus, die aber in Berührung mit Luft sofort grün wird. Eine wässrige Lösung von Hydroxylaminchlorhydrat löst leicht Kupferchlorür, aus der hellen oder unter Umständen auch dunkeln Lösung scheiden sich auch farblose, stark lichtbrechende Krystalle ab, die, Kupfer, Chlor und Hydroxylamin enthaltend, sich jedoch ebenfalls leicht zersetzen.

Eine wässrige Lösung von Kupferchlorid giebt mit freiem Hydroxylamin einen braunen Niederschlag, der sich im Ueberschuss von Hydroxylamin zu einer farblosen Flüssigkeit wieder löst. Dieselbe verhält sich an der Luft ebenso wie die eben erwähnte Lösung des Kupferchlorürs in Hydroxylamin. Eine alkoholische Lösung von Kupferchlorid färbt sich bei Zusatz von wenig Hydroxylamin dunkel und zwar infolge des gelösten NO_2, das beim Erwärmen entweicht. Das Hydroxylamin wirkt also reducirend auf Kupferchlorid. Ebenso verhält sich eine wässerige Lösung des Hydroxylaminchlorhydrats. Alkoholisches Chlorhydrat wirkt ebenfalls reducirend auf Kupferchlorid, jedoch entsteht

auf Zusatz von wenig freiem Hydroxylamin zu der anfangs dunkeln, dann farblosen Lösung allmählich eine Trübung und im verschlossenen Gefäss setzt sich allmählich ein farbloser Niederschlag ab; bei Luftzutritt aber bilden sich in der trüben Flüssigkeit kleine violette Krystalle und zwar an der Oberfläche der Flüssigkeit, die sich allmählich zu Boden setzen. Dieses letztere Verhalten entspricht nun der Darstellungsweise des Kobaltchlorürdihydroxylamin, es wurde daher versucht eine grössere Menge dieser krystallisirten violetten Verbindung zu erhalten. In ein Kölbchen gab man äquivalente Mengen Kupferchlorid und Hydroxylaminchlorhydrat, beide in Alkohol gelöst und erwärmt bis die Flüssigkeit farblos geworden. Zu der erkalteten Flüssigkeit setzte man unter Umrühren alkoholisches Hydroxylamin bis eine Trübung entstand. Die ganze Flüssigkeit wird in eine Schale gebracht und stark abgekühlt, alsbald beginnt bei gelindem Rühren und weitem Zusatz von Hydroxylamin eine Ausscheidung der violetten Verbindung. Durch Decantiren mit absolutem Alkohol können sie von der Mutterlauge getrennt werden: wird der Krystallniederschlag auf einem Saugfilter abfiltrirt und dadurch mit Luft in Berührung gebracht, so verändert die obere Schicht alsbald ihre Farbe. Solange die Substanz sich in der Mutterlauge oder in Alkohol befindet, hält sie sich kurze Zeit unzersetzt. Wird aber die noch feuchte Masse der Luft ausgesetzt, so tritt mit dem Moment, wo der Alkohol verdunstet ist, der Geruch nach salpetriger Säure auf, die Substanz zersetzt sich allmählich und es resultirt Kupferchlorid. Im direkten Sonnenlicht zersetzt sich die Substanz plötzlich unter Feuererscheinung, dasselbe ist der Fall, wenn auf die Krystallmasse die Strahlen einer electrischen Lampe geleitet werden, denen die erwärmende Eigen-

schaft genommen ist. Die Untersuchung dieser Verbindung bietet grosse Schwierigkeit. Es war nicht möglich die prozentische Zusammensetzung anzugeben. da die Substanz im trockenen Zustande nicht zu erhalten war. Aus dem Grunde musste auch von einer Stickstoffbestimmung nach Dumas abgesehen werden. Ausserdem zersetzt sie sich auch leicht, wenn sie mit Wasser in Berührung gebracht wird: desgleichen auch. wenn sie in mit Salzsäure angesäuertem Wasser gelöst wird. Um annähernd wenigstens das Verhältniss der einzelnen Bestandtheile zu ermitteln, wurde die noch feuchte frischbereitete Substanz in eine Lösung von weinsaurem Natronkali gebracht, worin sie sich scheinbar unzersetzt löst. Von dieser Lösung verwendete man gleiche Theile zur Bestimmung des Hydroxylamins mit Fehlingscher Lösung und andererseits des Kupfers und Chlors. Man erhielt jedoch keine genügenden Resultate, so dass nicht einmal das Verhältniss der Bestandtheile ermittelt werden konnte. Jedenfalls liegt ein Gemisch verschiedener Körper vor. die sämmtlich das Hydroxylamin nur sehr lose an das Kupferchlorid- resp. chlorür gebunden enthalten.

Hydroxylamin gegenüber Manganchlorür.

Eine wässerige Lösung von Manganchlorür mit einer solchen von Hydroxylamin versetzt, liefert einen schleimigen, sich leicht zersetzenden Niederschlag: es wurden daher Versuche mit Hydroxylaminchlorid und freiem Hydroxylamin angestellt, um auf diese Weise ein Additionsprodukt des Manganchlorürs mit Hydroxylamin zu erhalten.

Zu einer mässig concentrirten Lösung von 4 Mol. Manganchlorür und 1 Mol. Hydroxylaminchlorhydrat setzt man unter Umrühren etwas weniger als die der

Berechnung nach nöthige Menge alkoholisches, freies Hydroxylamin. Ist in der Lösung zu wenig Chlorhydrat und bringt man eine grössere Menge Hydroxylamin mit einem Mal dazu, so scheidet sich eine weisse, pulvrige Masse aus, die keine krystallinische Structur zeigt. Geht man jedoch, wie eben angedeutet, vor, so bleibt die heisse Lösung klar und erst beim Erkalten fällt eine schwach rosa gefärbte Verbindung aus. Die Ausscheidung lässt sich beschleunigen durch Zusatz eines gleichen Volumens Alkohol zu der Flüssigkeit.

Analysen.

In kaltem Wasser löst sich diese Verbindung zu einer schwach rosa gefärbten Flüssigkeit, die stark alkalisch reagirt. Das addirte Hydroxylamin konnte daher mit Normalsäure titrirt werden unter Verwendung von Methylorange als Indicator, nachdem man sich von der Zuverlässigkeit dieses Verfahrens durch Controllbestimmungen nach Dumas Methode überzeugt hatte. Die Bestimmungsmethode des Hydroxylamins durch Fehlingsche Lösung liess sich nicht in Anwendung bringen, da Manganoxydulsalze für sich bereits alkalische Kupferlösung reduciren. Das Mangan bestimmte man als Sulfat durch Abrauchen der Substanz mit concentrirter Schwefelsäure, unter jeweiligem Zusatz von Salpetersäure behufs vollständiger Zersetzung des Hydroxylamins.

	Wasserhaltige Salze.			
	I	Prozente: Atomgew.	II	Prozente: Atomgew.
Mn	22,62	0,4	27,69	0,5
Cl	31,18	0,8	36,32	1,0
NH_3	28,37	0,8	33,09	1,0
H_2O	17,83		3,00	

Das Verhältniss von $Mn : Cl : NH_2$ ist constant, doch schwankt der Wassergehalt.

Nach dem Trocknen bei 120°.

I) 0.3843 g Substanz = 0.3054 g $MnSO_4$ = 28.95° $_0$ Mn
0.3683 g „ = 0,5490 g AgCl = 36.86° $_0$ Cl
0,2425 g „ = 9,25 ccm H_2SO_4 = 34,63° $_0$ NH_3O

II) 0,3208 g Substanz = 12,05 ccm H_2SO_4 = 34,10° $_0$ NH_3O
0,2146 g „ = 0,3205 g AgCl = 36,93° $_0$ Cl
0,2626 g „ = 0,2101 g $MnSO_4$ = 29,14° $_0$ Mn

Theorie für		Versuch	
$MnCl_2 . 2NH_3O$		I	II
Mn	28,62	28,95	29,14
Cl	36,95	36,96	36,93
NH_3O	34,43	34,63	34,10
	100,00	98,44	100,17

Wie die Analysen zeigen, ist das von Wasser befreite Salz nach der Formel

$$MnCl_2 + 2NH_3O$$

zusammengesetzt, die wasserhaltige Verbindung, wie sie bei der Herstellung direkt erhalten wird, schwankt jedoch in ihrem Wassergehalt, während das Atomverhältniss zwischen Mangan, Chlor, Hydroxylamin ganz constant und der obigen Formel entsprechend bleibt. Es ist wohl anzunehmen, dass diese Schwankungen im Wassergehalt durch die mehr oder weniger zur Geltung kommende, Wasser entziehende Kraft des zum Aus-

waschen dienenden Alkohols hervorgerufen werden. Sonst zeichnet sich die Substanz durch grosse Beständigkeit aus, sie kann über Schwefelsäure getrocknet und sogar bis 120° erhitzt werden, ohne Hydroxylamin zu verlieren: erst zwischen 150 und 160 Grad tritt plötzliche Zersetzung ein.

Hydroxylamin gegenüber Mangansulfat.

Analog einer Darstellung des

$$CoSO_4 + NH_3O + 2H_2O$$

wie oben beschrieben, erhält man aus Mangansulfat und Hydroxylamin eine Verbindung der entsprechenden Zusammensetzung. Dieselbe bildet ein weisses, in Wasser unlösliches krystallinisches Pulver.

Analysen.

Die Bestimmung des Stickstoffs erfolgte aus dem, bei der entsprechenden Kobaltverbindung näher beschriebenen Grunde nach Dumas, die des Mangans geschah als Mangansulfat und die des Wassers, sowohl des Krystallwassers, wie des aus dem Hydroxylamin stammenden, durch Verbrennung der Substanz mit Kupferoxyd.

Salz aus zwei verschiedenen Darstellungen:

I) 0,3884 g Substanz 0,2690 g $MnSO_4$ = 25,23% Mn
0,8175 g „ = 0,8725 g $BaSO_4$ = 43,96% SO_4
0,2333 g „ = 13,26 ccm N = 16,78% NH_3O
0,7317 g „ = 0,2141 g H_2O } = 29,25%
(H aus NH_3O u. Krystallwasser } H_2O

II. 0,4521 g Substanz = 0,3045 g $MnSO_4$ = 24,53% Mn
0.2480 g „ = 0,2684 g $BaSO_4$ = 44,58% SO_4
0,2570 g „ = 15,4 ccm . Nb 740,5 m u. 21° = 15,62% NH_3O
0,7317 g „ = 0,2141 g H_2O } = 28,93%
(H aus NH_3O u. Krystallwasser } H_2O

	Theorie für $MnSO_4 + NH_3O + 2H_2O$	Versuch I	Versuch II
Mn	24,97%	25,23%	24,53%
SO_4	43,67%	43,96%	44,58%
NH_3O	15,02%	16,78%	15,62%
H_2O	28,65%	29,25%	28,93%

Es ist eigenthümlich, dass sowohl bei Kobalt als bei Mangan die Chloride je 2 Mol. Hydroxalmin addiren und vollständig analog zusammengesetzte Verbindungen liefern, während die Sulfate beider Metalle anscheinend 1 Mol. des Hydroxylamins zu binden vermögen. Eine Erklärung dieses auffälligen Verhaltens ist vorläufig wohl nicht zu geben.

Hydroxylamin und Quecksilberchlorid.

Das Quecksilberchlorid bildet bekanntlich leicht Verbindungen mit Ammoniak von der Zusammensetzung $HgCl . NH_3$ und $HgCl_2 + 2NH_3$, die man als unschmelzbaren und schmelzbaren Präcipitat bezeichnet.

Es liess sich daher auch annehmen, dass man durch Ersatz des Ammoniaks durch Hydroxylamin zu analogen Verbindungen mit letzteren gelangen könnte.

Ich habe einige darauf bezügliche Versuche ausgeführt, jedoch stand ihrem Gelingen die leichte Reduktionsfähigkeit der Quecksilbersalze und die grosse reducirende Kraft des Hydroxylamins hindernd im Wege.

Schon Lossen giebt an, dass wenig Hydroxylamin zu Quecksilberchlorid gefügt, einen gelben Niederschlag erzeugt, der beim fortgesetzten Hinzufügen des Fällungsmittels dunkel wird und in metallisches Quecksilber übergeht.

Ich setzte nun zu einem Gemisch von Quecksilberchlorid und Hydroxylaminchlorhydrat in der Kälte freies Hydroxylamin hinzu. Es entsteht anfangs kein Niederschlag, erst beim fortgesetzten Hinzufügen fällt ein amorpher, weisser, schliesslich in metallisches Quecksilber übergehender Niederschlag aus. Erwärmt man jedoch eine kaltgesättigte Lösung von Quecksilberchlorid auf dem Wasserbad und hält die Menge des zuzusetzenden Hydroxylaminchlorhydrats in sehr engen Grenzen, so bilden sich dann, auf Zusatz von freiem Hydroxylamin, farblose Krystalle.

Da scheinbar keine Zersetzung vor sich geht, weil keine Gasentwicklung entsteht, vermutete ich in diesen Krystallen ein Additionsprodukt mit Hydroxylamin und stellte nach folgenden Verhältnissen eine grössere Menge derselben dar. Zu 100 ccm einer kaltgesättigten Quecksilberlösung wurden 0.5 g Hydroxylaminchlorid hinzugefügt und in die heisse Lösung 10 cm einer ca. 6% alkoholischen Hydroxylaminlösung geträufelt. Nach einiger Zeit zeigen sich kleine glänzende Krystalle, die beim Abkühlen der Lösung wachsen und sich als kleine weisse Blättchen zu Boden setzen. Die Krystallmasse wurde abgesogen mit Alkohol und dann mit

Aether gewaschen. In ihrem Aeussern zeigen die Krystalle grosse Aehnlichkeit mit Quecksilbermerkaptid. In Wasser sind sie unlöslich.

Analyse.

Die Bestimmung des Quecksilbers und Chlors erfolgte durch Glühen mit Aetzkalk. Zwei Verbrennungen mit Kupferoxyd lieferten nur Spuren von Stickgas.

Wie aus der Analyse ersichtlich, bildet sich kein Additionsprodukt des Quecksilbers, sondern nur ein krystallisirtes Quecksilberchlorür, dem noch Spuren von Hydroxylamin anhaften.

I) 0,3164 g Substanz = 0,2656 g Hg = 83,9 % Hg
II) 0,7764 g „ = 0,6467 g Hg = 83,2 % Hg
III) 0,4290 g „ = 0,3603 g Hg = 84,0 % Hg
„ „ = 0,2584 g AgCl = 14,8 % Cl

Theorie für Hg_2Cl_2 { 84,94 % Hg / 15,06 % Cl } 100,00

Resultate der Untersuchung.

Die im Laufe dieser Untersuchung gesammelten Erfahrungen lassen sich in folgende Sätze zusammenfassen:

Hydroxylamin erzeugt ebenso wie Ammoniak in den Lösungen der Salze des Kobalts, Kupfers und Mangans basische Niederschläge, die Hydroxylamin gebunden enthalten. Das unterscheidende Moment aber zwischen Hydroxylamin und Ammoniak in ihrem Verhalten zu den Lösungen dieser Salze besteht darin, dass Hydroxylamin — im Gegensatz zu Ammoniak — die durch dasselbe in den Salzlösungen erzeugten basischen Niederschläge nicht wieder auflöst, falls dasselbe im Ueber-

schuss vorhanden ist. Daraus ergiebt sich, dass das Hydroxylamin sich diesen Metallsalzen gegenüber als stärkere Base verhält und ebenso, dass dasselbe — vielleicht infolge des Eintritts der Hydroxylgruppe in das Molekül des Ammoniaks — einen stärker basischen Charakter besitzt als das Ammoniak selbst. Dieses stimmt mit der Thatsache überein, dass das Hydroxylamin das Ammoniak aus einer Verbindung desselben verdrängt (siehe Benzamid). Auch findet diese Annahme eine Bestätigung darin, dass eine Lösung von freiem Hydroxylamin aus einer solchen von Chlorammonium das Ammoniak in Freiheit setzt. Demnach würde das Hydroxylamin einen Uebergang von Ammoniak zu den Oxyden der Alkalimetalle bilden.

Das Hydroxylamin hat aber in so weit noch den Charakter des Ammoniaks bewahrt, als es ebenso wie dieses additionelle Verbindungen mit einigen Metall-Chloriden bildet, die mit den analogen Verbindungen des Ammoniaks in ihren Haupteigenschaften übereinstimmen, jedoch relativ schwerer isolirt werden können infolge der leichteren Zerlegbarkeit des Hydroxylamins. Von diesen Verbindungen wurden folgende erhalten und untersucht:

1. Cobaltchlorür + 2 Mol. Hydroxylamin:
$$Co\ Cl_2 + 2\ NH_3O.$$
2. Cobaltsulfat + 1 Mol. Hydroxylamin + 2 Aqu.:
$$Co\ So_4 + NH_3O + ZH_2O.$$
3. Cobaltoxychlorid + 4 Mol. Hydroxylamin:
$$Co_2 \begin{matrix} Cl_2 \\ O_2 \end{matrix} + 4\ NH_3O$$
4. Cobaltchlorid + 6 Mol. Hydroxylamin:
$$Co\ Cl_3 + 6\ NH_2O.$$
5. Cobaltoxolat + 6 Mol. Hydroxylamin.
$$Co_2\ (C_2\ O_4)_3 + 12\ NH_3O.$$

6. Manganchlorür + 2 Mol, Hydroxylamin:

$$Mn\ Cl_2 + 2\ NH_3O.$$

7. Mangansulfat + 1 Mol. Hydroxylamin + 2 Qqu.:

$$Mn\ SO_4 + NH_3O + 2\ H_2O.$$

8. u. 9. Kupferchlorür und Kupferchlorid lieferten auch additionelle Verbindungen mit Hydroxylamin, doch erwiesen sich diese so unbeständig, dass die Zusammensetzung nicht ermittelt werden konnte.

10. Quecksilberchlorid liefert mit Hydroxylamin Quecksilberchlorür.

Vorliegende Versuche wurden im Wintersemester 1892/93 im Laboratorium des II. chem. Instituts der königl. Universität zu Berlin ausgeführt.

* * *

Es sei mir gestattet, an dieser Stelle meinem verehrten Lehrer, Herrn Geheimrath Prof. Dr. H. Landolt meinen besten Dank für die freundliche Theilnahme auszusprechen, welche derselbe mir während der Zeit meiner Arbeiten in seinem Institut bewiesen hat. Gleichzeitig versichere ich meines herzlichen Dankes den Herrn Privatdocenten Dr. E. Rimbach für alle Liebenswürdigkeit, die er mir bei der Anfertigung vorstehender Arbeit unausgesetzt hat zu Theil werden lassen.

Thesen.

1. Das Hydroxylamin ist als ein Derivat des Ammoniaks und nicht als ein solches der salpetrigen Säure anzusehen.
2. Die meisten Fortschritte verdankt die Landwirthschaft der Chemie.
3. Der Lunge'schen Ansicht über den Vorgang in den Bleikammern ist der Vorzug vor der Raschig'schen zu geben.

Vita.

Natus sum, Woldemar Feldt, anno MDCCCLXIX die 15. m. Sept. Libaviae in Curonorum urbe patre Adolfo, qui tum praeceptor gymnasii Libaviensis fuit, matre Augusta e gente Masing, parentibus carissimis quos adhuc vivere ex animo gaudeo. Fidem confiteor evangelicam. Pater cum director gymnasii Birkenruhensis factus esset, hanc scholam frequentavi, quam anno MDCCCLXXXVIII maturitatis examine absoluto reliqui, ut universitatem litterarum Dorpatensem adirem. Quam in universitatem m. Jan. anni MDCCCLXXXIX receptus chemiae studio operam dedi atque cum alios professores, tum Dragendorff, Lemberg, Oettingen, Schmidt, viros illustrissimos, audivi. Sequenti vero anno Berolinum me contuli, ubi per semestre academiam, in qua agricolendi doctrinam juvenes discunt, tum autem universitatem litterarum Berolinensem adhuc adii. Quod per tempus Berolini cum professorum Fischer, Gruner, Herzfeld, Hofmann, Landolt, Wittmack, lectiones audiebam, tum locum, quo metallorum experimenta aguntur, frequentabam exceptis quinque mensibus, per quos in officina Kundensi (in Estonia sita) laboravi. Nunc vero quattuor annos studiis chemicis versatus omnibus praeceptoribus meis in hac academia docentibus optime de me meritis, gratias quam maximas non agere non possum.